

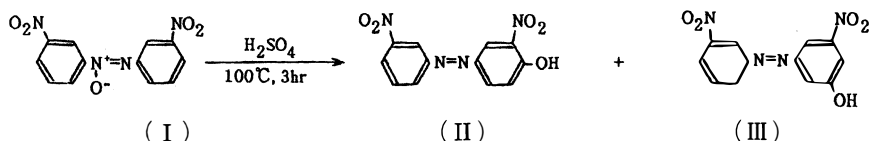
3,3'-ジニトロアゾキシベンゼンの Wallach 転位における 異常生成物について

嶋 尾 一 郎

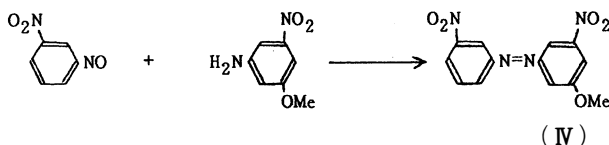
アゾキシベンゼンは濃硫酸によって *p*-ヒドロシアゾベンゼンと少量の *o*-ヒドロシアゾベンゼンへ転位する。この反応は Wallach 転位と呼ばれている。アゾキシベンゼンの *p*-位にアルキル基やハロゲンなどの置換基が存在すると対応する *o*-および *p*-ヒドロシアゾベンゼン以外の種々のヒドロシアゾ化合物が異常転位生成物として得られる^{1,2,3)}。しかし *m*-, *m'*-二置換体のようにその両方の *p* 位置が未置換の場合には異常反応がおこることは知られていない。

3,3'-ジニトロアゾキシベンゼン (I) の Wallach 転位は古く Klinger と Pitschke によって研究され、4-ヒドロキシ-3, 3'-ジニトロアゾベンゼン (II) が生成すると報告されている⁴⁾。今回この反応を再検討し、少量の異常転位生成物が副生することを見出した。

(I) を過剰の濃硫酸中100°Cで3時間反応した。反応生成物はシリカゲルクロマトグラフィーで分離精製した。以前の報告⁴⁾のように主生成物として (II) が好収率 (90%) で生成した。さらに副生成物として3-ヒドロキシ-5, 3'-ジニトロアゾベンゼン (III) が収率2.1%で単離された。

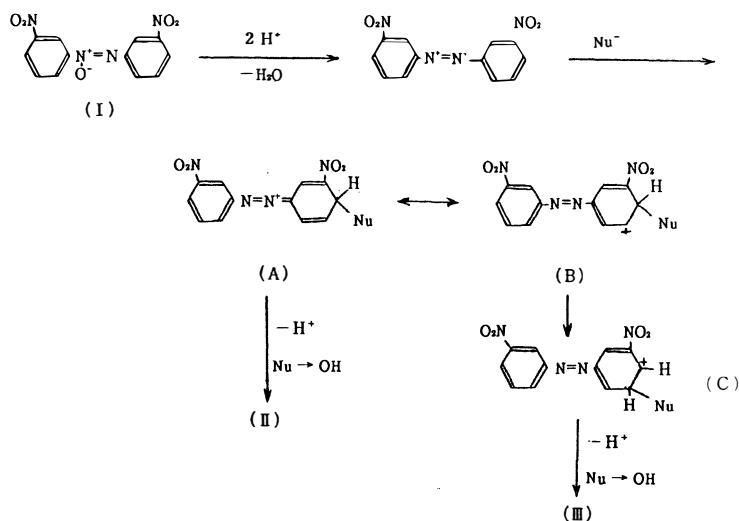


この (III) を硫酸ジメチルにより対応するメチルエーテル (IV) に導いた。このメチルエーテル (IV) は、3-ニトロニトロソベンゼンと3-メトキシ-5-ニトロアニリンとの縮合で合成した試料と融点や IR が一致し、混融しても融点の降下はなかった。



なお対応する *o*-ヒドロシアゾ化合物の生成も推定されるが、その検出・単離はできなかった。生成していてもごく微量と考えられる。

この副生成物 (III) の生成機構は次の図式に示すように、まず通常の Wallach 転位と同様にジカチオン中間体を生成し、ついで求核試剤 (おそらく HO_3SO^-) の *p*-位への攻撃により中間体 (A) を生じ、さらに求核試剤基の転位により (C) となり、その脱プロトン化を経て (III) を生成するものと考えられる。このカチオン中間体 (A) の共鳴においてニトロ基の電子吸引効果によって (B) の寄与がいくらか大きくなり、求核試剤基の転位が僅かながらおきると推察される。



従ってニトロ基以外の電子吸引性基の3,3'-二置換体においても同様の転位がおりうると予想される。

実 験

3,3'-ジニトロアゾキシベンゼン (I) 0.25 g を濃硫酸 25ml に加え、100°C で3時間加熱した。冷却後氷水中に注ぎ、析出する沈殿を濾過し、含水シリカゲルのカラムクロマトグラフィーを行った。第一溶出部から2-ニトロ-4- (*m*-ニトロフェニルアゾ) フェノール (II) 0.225 g を得た。ベンゼンから再結晶した。mp 184~186°C。

第二溶出部から3-ニトロ-5- (*m*-ニトロフェニルアゾ) フェノール (III) 5.3mg を得た。ベンゼンから再結晶した。mp 222~223°C, 元素分析; 測定値, C : 50.04, H : 3.08, N : 19.29%。計算値 (C₁₂H₈N₄O₅), C : 50.00, H : 2.80, N : 19.44%。

この反応を数回行って得られた (III) 28 mg をアセトン 2 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.2g, 硫酸ジメチル 85mg を加え3時間還流した。冷水に注ぎ、ベンゼンで抽出した。抽出物を含水シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒ベンゼン) で精製し、エタノールから再結晶した。3-ニトロ-5- (*m*-ニトロフェニルアゾ) アニソール (IV) 24mg を得た。mp 153~154°C。

(IV) の合成: 等モルの *m*-ニトロソニトロベンゼンと3-メトキシ-5-ニトロアニリン⁵⁾, mp 121~122°C, とを酢酸中で加熱し縮合させる。常法の如く処理し、含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製後、エタノールから再結晶した。mp 153~154.5°C, 元素分析; 測定値, C : 51.60, H : 3.31, N : 18.80%, 計算値 (C₁₃H₁₀N₄O₅); C : 51.66, H : 3.33, N : 18.54%。

参考文献

- 1) I. Shimao, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2294 (1976).
- 2) I. Shimao, S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 926 (1978)
- 3) I. Shimao, K. Fujimori, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 546 (1982).
- 4) H. Klinger, R. Pitschke, *Ber.*, **18**, 2552 (1885).
- 5) H. H. Hodgson, J. S. Wignall, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2077.

謝 辞

停年退官にあたって。

本研究及び従前の研究遂行に当って不断の御指導，御鞭撻を賜った恩師故野路末吉先生並びに廣岡脩二先生に深甚なる謝意を表します。

同時に，当有機合成化学研究室の黒田重靖助教授及び小田晃規助手，かつて当研究室に在籍された長谷川淳教授及び故山田昌樹博士の多大な御高配に対し，また実験の一部を担当頂いた当研究室に所属された多くの学生諸君の御助力に深く感謝致します。

また，アゾキン化合物に関する研究において御指導，御協力を賜った元筑波大学教授大饗茂先生と同研究室の方々に心から御礼申し上げます。

終りに，当工学部わけても工業化学科の現旧教職員関係各位より賜った格段の御好意に衷心より謝意を表する次第であります。

Abnormal By-product on the Wallach Rearrangement of 3,3'-dinitroazoxybenzene

Ichiro SHIMAO

The reaction of 3,3'-dinitroazoxybenzene with concentrated sulfuric acid was reexamined. 4-Hydroxy-3,3'-dinitroazobenzene was formed as normal product in good yield (90%). However, a small amount of 3-hydroxy-5,3'-dinitroazobenzene was also obtained as unexpected by-product (yield 2.1%). The formation of the unique product may be attributable to the effect of strong electron-withdrawing groups at 3,3'-position of azoxybenzene.

〔英文和訳〕

3,3'-ジニトロアゾキシベンゼンの Wallach 転位の 異常副生成物

嶋 尾 一 郎

3,3'-ジニトロアゾキシベンゼンの濃硫酸との反応を再検討した。4-ヒドロキシ-3,3'-ジニトロアゾベンゼンが通常の生成物として好収率（90％）で得られた。しかし、少量の3-ヒドロキシ-5,3'-ジニトロアゾベンゼンが予期されない副生成物として得られた（収率2.1％）。この特異な化合物の生成はアゾキシベンゼンの3,3'-位にある強い電子吸引基の影響によるものであろう。